

Классификация черного чая по происхождению на основе его электрофоретического профиля

***К.С. Гуцаева, Т.Г. Цюпко, О.Б. Воронова**

*Кубанский государственный университет,
Российская Федерация, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,*

**Адрес для переписки: Гуцаева Кристина Сергеевна, E-mail: kristina_s.g@mail.ru*

Поступила в редакцию 6 мая 2020 г., после доработки – 25 июня 2020 г.

Проблема контроля подлинности пищевых продуктов является актуальной как с теоретической, так и практической точки зрения. По отношению к идентификации продукции применяются различные подходы, например, поиск веществ-маркеров и методы распознавания образов. Последний рассматривает профили различной природы как единую характеристическую особенность продукта, что позволяет получать классификационную модель объектов. Другой способ сравнения профилей – построение и визуальное сравнение лепестковых диаграмм. Данная работа направлена на изучение электрофоретического профиля черного чая и выявление характеристик, позволяющих классифицировать чай по географическому происхождению, не учитывая технологию его изготовления. Проведена апробация методики определения кофеина, катехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина и галловой кислоты в экстрактах чая методом мицеллярной электрокинетической хроматографии. Установлен диапазон линейности определения, который для всех изучаемых компонентов составляет 0.5–200 мкг/см³, погрешность определения аналитов не превышает 15 %, стандартное отклонение величины площади пиков на электрофореграмме менее 10 %. Изучение электрофоретических профилей экстрактов черного чая различного происхождения позволило выявить девять характеристических пиков, которые удовлетворительно воспроизводятся, разрешены и присутствуют во всех образцах. Сформирован массив данных на основе площадей характеристических пиков электрофореграмм, зарегистрированных для экстрактов ассамского, цейлонского и «оригинального» краснодарского чая. Для нивелирования влияния разброса значений площадей характеристических пиков проведено их соотнесение друг к другу. Применение к матрице данных, включающей соотношения площадей характеристических пиков, дисперсионного анализа с последующей обработкой его результатов методом главных компонент, позволило установить соотношения, оказывающие наибольшее влияние на отнесение образца к группе чая соответствующего происхождения. На основе выбранных соотношений площадей построена графическая модель классификации черного чая по происхождению. Проведена ее проверка и получены удовлетворительные результаты. «Визуальные образы», построенные по медианам соотношений площадей характеристических пиков, наглядно показывают различия в группах образцов чая цейлонского, ассамского и краснодарского происхождения.

Ключевые слова: полифенолы, черный чай, МЭКХ, характеристические профили, метод главных компонент.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 3, pp. 174-185

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.3.001

Black tea classification based on its electrophoretic profile

***K.S. Gushchaeva, T.G. Tsiupko, O.B. Voronova**

Kuban State University, Stavropolskaia ul., 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

**Corresponding author Kristina S. Gushchaeva, E-mail: kristina_s.g@mail.ru*

Submitted 06 May 2020, received in revised form 25 June 2020

The problem of food authenticity control is relevant from both a theoretical and a practical point of view. Various approaches are applied to product identification, for example, the search for marker substances and

pattern recognition methods. The latter considers profiles of various nature as a single characteristic feature of the product, which allows one to obtain a classification model of objects. Another way to compare profiles is to build and visually compare the petal diagrams. This paper is aimed at studying the electrophoretic profile of black tea and identifying characteristics which make it possible to classify tea according to the geographical origin, without considering the technology of its manufacture. The methodology for the determination of caffeine, catechin, epigallocatechin gallate, epicatechin and gallic acid in tea extracts was tested by micellar electrokinetic chromatography method. The range of determination linearity was established and amounted to 0.5-200 µg / ml for all the components under study, the error in the analytes determination did not exceed 15%, the standard deviation of the peak area on the electrophoregram was less than 10%. We have examined the electrophoretic profiles of black tea extracts of various origins and observed nine characteristic peaks that were satisfactorily reproduced, were legal, and were present in all the samples. An array of data was generated based on the characteristic peaks areas on the electrophoregrams recorded for extracts of Assamese, Ceylon and "original" Krasnodar tea. To level the influence of values spread of the characteristic peaks areas, they were related to each other. The application to the matrix of data, which included the ratio of the characteristic peak areas, of the variance analysis with subsequent processing of its results using the principal component method, made it possible to establish the ratios most influencing the sample reference to a certain tea group. Based on the selected area ratios, a graphic model for classifying black tea by origin was constructed. It was verified, and satisfactory results were obtained. "Visual images", built on the medians of the characteristic peaks areas ratio, clearly show the differences in the tea sample groups of Ceylon, Assamese and Krasnodar origin.

Key words: polyphenols, black tea, micellar electrokinetic chromatography method, electrophoretic profiles, principal component method.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во многих странах мира вопросы качества и контроля подлинности пищевых продуктов становятся всё более актуальными. Проблемам восстановления и развития чаеводства на Кубани также уделяется пристальное внимание. С целью стимулирования деятельности производителей чайного листа, создания экономических условий для производства и поставки на потребительский рынок конкурентоспособного, отвечающего международным стандартам чая, Законодательным собранием Краснодарского края принят закон № 3453-КЗ от 08.08. 2016 «О развитии чаеводства на территории Краснодарского края». Этот закон направлен на защиту качества и обеспечение безопасности выращенного чайного листа и чая, произведенного на территории края. При реализации региональной политики в области чаеводства предусматривается осуществление мониторинга качества чая с наименованием «Краснодарский чай», который необходимо проводить в нескольких направлениях. С одной стороны, оценивать качество чая как продукта питания, с другой – контролировать региональную принадлежность чая и устанавливать факт возможной его фальсификации. Проведение этих мероприятий с использованием только ограниченного числа показателей качества, предусмотренных нормативными документами, не эффективно.

Настоящая работа является частью исследования, проводимого в рамках выявления особенностей минерального и органического состава чая, выращенного в условиях Краснодарского края и Адыгеи, и разработке на этой основе подхода к его идентификации.

По отношению к идентификации продукции применяются различные подходы, например, поиск

веществ-маркеров и методы распознавания образов. Первый подход направлен на выявление веществ, уровень содержания которых может служить критерием классификации. Так, например, содержание галловой кислоты позволяет определить возраст коньяка [1].

Второй подход рассматривает хроматографические, элементные, спектральные, электрофоретические, мультисенсорные профили как единую характеристическую особенность продукта. Классификация объектов сложного состава возможна, если профили всех однотипных объектов различаются намного меньше, чем аналогичные профили разнотипных объектов. Химический состав объектов при решении классификационных задач определять не обязательно. Массивы данных, полученных для пищевых продуктов известного происхождения, обычно обрабатывают с применением хемометрических алгоритмов [2], получая классификационную модель. В дальнейшем с помощью этой модели легко отнести новую пробу к тому или иному классу объектов. Возможны и другие способы сравнения профилей, например, построение и визуальное сравнение лепестковых диаграмм.

Методы распознавания образов применяют для клинической диагностики [3], исследования растительного сырья [4, 5] и пищевых продуктов [6-8]. Эти методы могут быть использованы при классификации чая по виду [9, 10] и географическому происхождению [11, 12].

Основой для классификации чая может служить профиль полифенолов и ксантинов чайного экстракта. Обладая высокой биологической активностью, именно они, в большей степени, характеризуют качество и полезные свойства чайного напитка. Количественный состав этих компонентов изменяется в зависимости от вида растения, климата

и места произрастания чая, а также от степени его ферментации [13-16].

В настоящее время для исследования полифенолов чая получил распространение метод капиллярного электрофореза в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии (**МЭКХ**) [17-25]. Высокая эффективность разделения и чувствительность метода, а также возможность одновременного определения широкого круга соединений, обуславливает применимость МЭКХ для получения профиля чайной продукции.

Данная работа направлена на изучение электрофоретического профиля черного чая и выявление характеристик, позволяющих классифицировать чай по географическому происхождению, не учитывая технологию его изготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служил чай черный байховый отличающийся происхождением: цейлонский, китайский, ассамский. Образцы различались производителями и приобретены в розничной сети. Кроме того, исследовали образцы черного чая, изготовленные из сырья, выращенного в условиях Краснодарского края, и предоставленные лабораторией Всероссийского НИИ цветоводства и субтропических культур г. Сочи (далее по тексту «оригинальный» краснодарский). Анализируемые образцы измельчали и усредняли. Водный экстракт чая получали в соответствии с ГОСТ 19885–74 [26].

Оборудование и реактивы

При проведении исследования использовали следующие реактивы: галловая кислота («Sigma-Aldrich»), кофеин («Sigma-Aldrich»), (+)–катехин гидрат («Sigma-Aldrich»), (–)–эпикатехин («Sigma-Aldrich»), (–)–эпигаллокатехин галлат («Sigma-Aldrich»), соляная кислота («х.ч.»), спирт этиловый, гидроксид натрия («х.ч.»), калий фосфорнокислый однозамещенный («х.ч.»), натрий фосфорнокислый двухзамещенный 12–водный («х.ч.»), натрий додецилсульфат («Sigma-Aldrich»), вода бидистиллированная.

Электрофоретическое разделение компонентов проводили с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель 105» (НПФ АП «Люмэкс») с положительной полярностью и УФ–детектором. Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внешней полиамидной пленкой длиной 60 (50) см и внутренним диаметром 75 мкм, прозрачный в УФ–области спектра. Температура и напряжение 25 °С и 25 кВ, соответственно. Пробу в капилляр вводили пневматическим способом, создавая давление 30 мбар в течение 10 с. Длина волны детектирования составляла 210 нм. В качестве фонового электролита применяли фосфатный буферный раствор с концентрацией 25 мМ (рН 7.0),

содержащий 30 мМ додецилсульфата натрия (**ДДСН**) и 5 % об. этилового спирта. Получение и обработку электрофореграмм осуществляли при помощи системы сбора и обработки данных «МультиХром для Windows» (ЗАО «Амперсенд»). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Statsoft Statistica 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В настоящее время на российском рынке представлен огромный ассортимент чая. Географическое происхождение, а также конкретная область выращивания чая стали одним из атрибутов, признанных потребителями в качестве важного фактора, характеризующего продукт. Как следствие, важным вопросом становится идентификация происхождения чая, поскольку неправильное указание географического происхождения наносит ущерб интересам как потребителей, так и продавцов.

Принимая во внимание возможность классификации чая по происхождению на основе хеометрической обработки результатов определения полифенолов чая, нами, в качестве аналитов, выбраны: катехины, преобладающие в его составе; кофеин, являющийся основным по содержанию алкалоидом; а также галловая кислота, концентрация которой возрастает в процессе производства черного чая вследствие окислительной деструкции галлированных катехинов.

Определение концентраций кофеина (**Кф**), катехина (**Кт**), эпигаллокатехин галлата (**ЭГКГ**), эпикатехина (**ЭКт**) и галловой кислоты (**ГК**) в экстрактах чая проводили согласно методике [27, 28]. При апробации методики установлен диапазон линейности определения, который составляет 0.5–200 мкг/см³ для всех определяемых компонентов. Методом «Введено–найдено» на модельном растворе (табл. 1)

Таблица 1

Проверка правильности определения аналитов методом «Введено–найдено» на модельном растворе, содержащем кофеин, катехин, эпигаллокатехин галлат, эпикатехин и галловую кислоту

Table 1

Verification of the analytes determination by the method of “Entered - Found” on the model solution containing caffeine, catechin, epigallocatechin gallate, epicatechin and gallic acid

Компонент	Состав модельного раствора, мкг/см ³	Степень открытия, %
Кофеин	100	100 ± 2
Катехин	5	94 ± 2
Эпигаллокатехин галлат	20	99 ± 5
Эпикатехин	5	108 ± 4
Галловая кислота	25	95 ± 3

Таблица 2

Проверка правильности определения кофеина, катехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина и галловой кислоты в экстракте чая

Table 2

Verification of the determination of caffeine, catechin, epigallocatechin gallate, epicatechin and gallic acid in tea extract

Компонент	Концентрация в экстракте чая, мкг / см ³	Добавка мкг / см ³		Δ , %
		Введено	Найдено	
Кофеин	73 ± 4	100	85 ± 4	15
Катехин	5.9 ± 0.3	5.0	4.3 ± 0.4	14
Эпигалло-катехин галлат	10.1 ± 1.7	30.0	27.1 ± 1.8	10
Эпикатехин	15.8 ± 2.1	10.0	10.4 ± 0.9	4
Галловая кислота	41 ± 4	30.0	25.8 ± 1.4	14

и экстракте образца чая (табл. 2) проведена оценка правильности определения. Погрешность определения аналитов в обоих случаях не превышала 15 %. Воспроизводимость электрофоретического профиля оценивали с помощью серии из десяти образцов. Стандартное отклонение величины площади пиков не превышало 10 % (табл. 3).

Проанализировано 40 образцов черного цейлонского, краснодарского, китайского, ассамского байхового чая. При формировании массива данных принято допущение о том, что информация о происхождении чая, представленная на упаковке, достоверна. Кроме того, известно, что при производстве торговых марок чая возможно смешивание (купажирование) различных сортов [29].

Установлено, что для всех образцов черного чая преобладающим компонентом в водных экстрактах является кофеин, содержание которого находится в диапазоне от 7 до 39 мг/г, в меньших концентрациях содержатся эпигаллокатехин галлат (1.0-33 мг/г), галловая кислота (2.5-7.0 мг/г), а также эпикатехин (0.3-3.5 мг/г) и катехин (0.2-2.5 мг/г). Рассматривая

Таблица 3

Стандартное отклонение величины площади пиков на электрофореграмме

Table 3

The Standard deviation of the peak area magnitude on the electrophoregram

№*	1 (Кф)	2 (Кт)	3	4 (ЭГКГ)	5 (ЭКт)	6	7	8	9 (ГК)
S, %	7.5	1.2	2.6	3.8	2.4	1.4	8.9	0.57	9.1

Примечание: * – номера соответствуют номерам пиков на электрофореграмме (рис. 2).

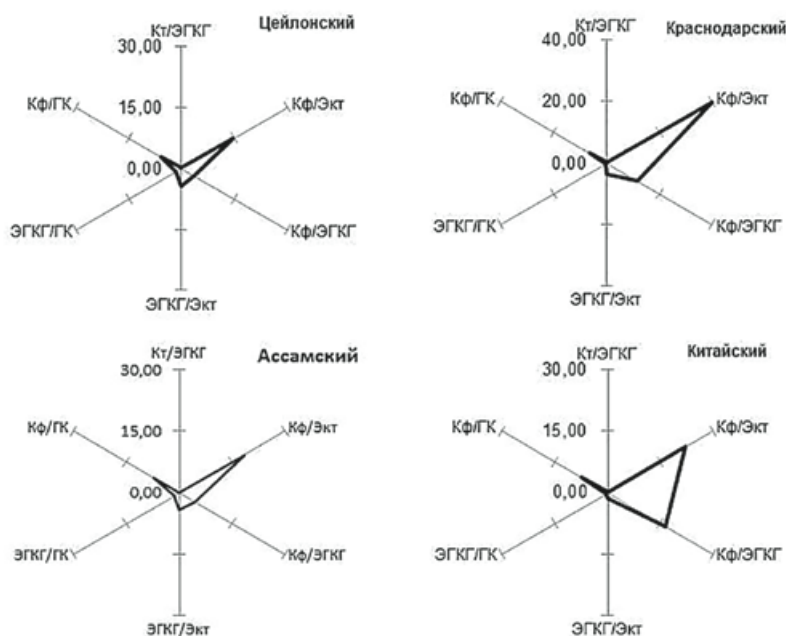


Рис. 1. Лепестковые диаграммы, построенные на основе медиан отношений концентраций $C_{Кт}/C_{ЭГКГ}$, $C_{Кф}/C_{ЭКт}$, $C_{Кф}/C_{ЭГКГ}$, $C_{ЭГКГ}/C_{ЭКт}$, $C_{ЭГКГ}/C_{ГК}$, $C_{Кф}/C_{ГК}$ для групп чая различного происхождения (C_i – концентрация компонента, i : Кф – кофеин, Кт – катехин, ЭГКГ – эпигаллокатехин галлат, ЭКт – эпикатехин, ГК – галловая кислота).

Fig. 1. Radar charts constructed on the basis of the median concentration ratios $C_{Кт}/C_{ЭГКГ}$, $C_{Кф}/C_{ЭКт}$, $C_{Кф}/C_{ЭГКГ}$, $C_{ЭГКГ}/C_{ЭКт}$, $C_{ЭГКГ}/C_{ГК}$, $C_{Кф}/C_{ГК}$ (C_i – component concentration, i : Кф – caffeine, Кт – catechin, ЭГКГ – epigallocatechin gallate, ЭКт – epicatechin, ГК – gallic acid)) for tea groups of different origin.

массив данных, включающий содержания кофеина, катехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина и галловой кислоты в экстрактах чая различного происхождения можно отметить некоторые концентрационные отличия. Так, для образцов китайского и ассамского чая концентрация (**С**) кофеина в среднем примерно в 1.5 раза выше, чем в других образцах. В образцах китайского чая содержания исследуемых катехинов в 1.5-2 раза ниже, чем в цейлонском, краснодарском и ассамском чае. Применение к изучаемому массиву данных теста Краскела-Уоллиса показало, что для образцов чая различного происхождения статистически значимые различия имеют только концентрации кофеина, эпигаллокатехин галлата и галловой кислоты. Однако классифицировать чай на основе только этих данных затруднительно. В связи с чем была исследована возможность классификации чая на основе отношений концентраций искомых компонентов, выступающих в качестве переменных. Результаты дисперсионного анализа позволили выявить 6 значимых отношений концентраций компонентов, которые использовали в дальнейшем для получения «визуального образа» чая, а именно: $C_{\text{Кт}}/C_{\text{ЭГКГ}}$, $C_{\text{Кф}}/C_{\text{ЭКт}}$, $C_{\text{Кф}}/C_{\text{ЭГКГ}}$, $C_{\text{ЭГКГ}}/C_{\text{ЭКт}}$, $C_{\text{ЭГКГ}}/C_{\text{ГК}}$, $C_{\text{Кф}}/C_{\text{ГК}}$. Лепестковые диаграммы (рис. 1), построенные по медианам отношений концентраций компонентов, демонстрируют сходство образов для образцов чая краснодарского, цейлонского ассамского происхождения.

Идентифицировать полный состав флавонолов и алкалоидов чая и использовать его для аналитических целей процесс трудоемкий, длительный, кроме того, требуется большое число стандартных веществ.

На наш взгляд перспективным является подход, опирающийся на исследование электрофоретических профилей водных экстрактов чая различного происхождения, и выделение характеристических пиков, присутствующих на электрофореграммах. Изучение электрофореграмм водных экстрактов чая цейлонского, краснодарского, ассамского и китайского происхождения позволило выделить 9 постоянно присутствующих, удовлетворительно воспроизводимых и разделенных пиков. Для идентификации выделенных пиков в экстракт чая вводили растворы индивидуальных аналитов – Кф, Кт, ЭГКГ, ЭКт, ГК (пики 1, 2, 4, 5, 9 соответственно). Пики 3, 6, 7, 8 – идентифицировать не удалось (рис. 2).

Исследование электрофоретического профиля проводили с использованием 22 образцов чая цейлонского (**Ц**), «оригинального» краснодарского (**Кр**) и ассамского (**А**) происхождения (табл. 4).

Для нивелирования влияния разброса значений площадей (**S**) характеристических пиков проведено их соотношение друг к другу. Получена матрица данных, включающая в себя 36 соотношений площадей характеристических пиков (переменных).

Применение к матрице дисперсионного анализа показало, что статистически значимое отличие для групп образцов имеют следующие соотношения площадей характеристических пиков: $S_{\text{Кф}}/S_{\text{ЭГКГ}}$, $S_{\text{Кф}}/S_3$, $S_{\text{Кф}}/S_7$, $S_{\text{Кф}}/S_{\text{ГК}}$, $S_{\text{Кт}}/S_3$, $S_{\text{Кт}}/S_7$, $S_3/S_{\text{ЭГКГ}}$, $S_3/S_{\text{ЭКт}}$, S_3/S_6 , S_3/S_7 , $S_{\text{ЭГКГ}}/S_7$, $S_{\text{ЭКт}}/S_7$, $S_{\text{ЭКт}}/S_8$, S_6/S_7 , S_6/S_8 , S_7/S_8 , $S_7/S_{\text{ГК}}$ (табл. 5).

Последующую обработку проводили методом главных компонент (**МГК**). МГК – неконтролируемый метод распознавания образов, основанный на

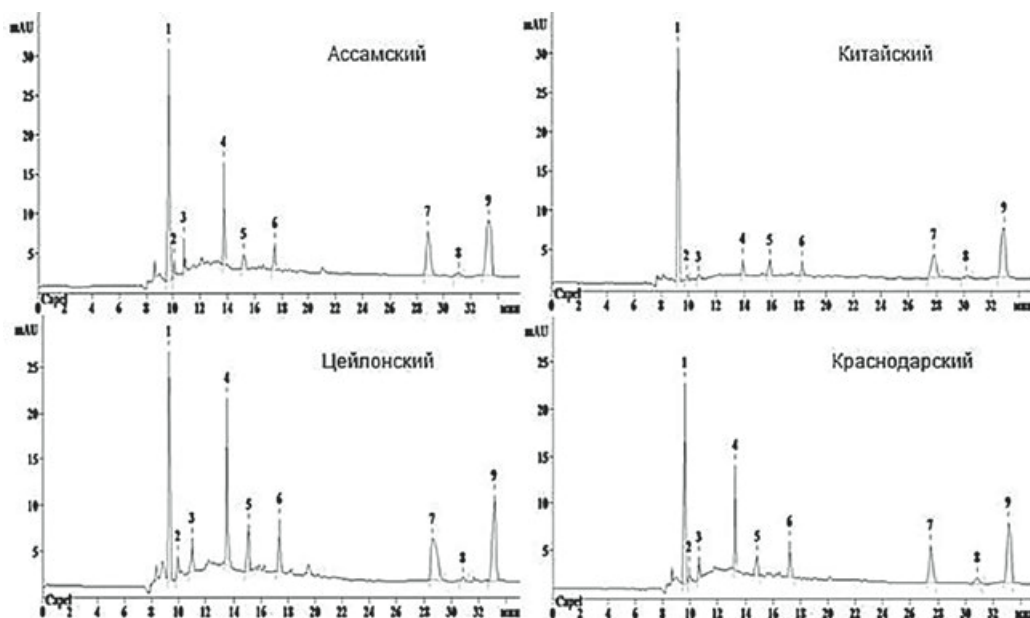


Рис. 2. Примеры электрофореграмм экстрактов черного чая: 1 – Кф, 2 – Кт, 4 – ЭГКГ, 5 – ЭКт, 9 – ГК, пики 3, 6, 7 и 8 – не идентифицированы. Условия анализа: фоновый электролит – 25 мМ фосфатный буфер (pH 7.0) с добавлением 30 мМ ДДСН и 5 % об. этилового спирта; ввод: 30 мбар, 10 с; $U = +25$ кВ; $T = 25$ °C.

Fig. 2. Examples of electrophoregrams of black tea extracts: 1 – Кф, 2 – Кт, 4 – ЭГКГ, 5 – ЭКт, 9 – ГК, peaks 3, 6, 7, 8 – not identified. Analysis conditions: the background electrolyte is 25 mm phosphate buffer (pH 7.0) with the addition of 30 mm SDS and 5% vol. ethyl alcohol; injection: 30 mbar, 10 s; $U = +25$ kV; $T = 25$ °C.

Таблица 4

Образцы, используемые для построения модели

Table 4

Samples used to build the model

Происхождение чая	Шифр	Наименование	Изготовитель
Цейлонский чай	Ц1	Принцесса Нури. Букет	ООО «ОРИМИ» РФ
	Ц2	Принцесса Канди	ООО «ОРИМИ» РФ
	Ц3	Basilur Leaf of Ceylon	Базилур Ти Экспорт Шри-Ланка
	Ц4	Гордость Цейлона	ООО «Русская чайная компания» РФ
	Ц5	Akbar Black	ООО «Яковлевская чаеразвесочная фабрика» РФ
	Ц6	Akbar Gold	ООО «Яковлевская чаеразвесочная фабрика» РФ
	Ц7	Richard Royal Ceylon	ООО «Май» РФ
	Ц8	Ahmad Ceylon	ООО «Фабрика «Ахмад Ти» РФ
	Ц9	Greenfield «Golden ceylon»	ООО «ОРИМИ» РФ
	Ц10	Майский	ООО «Май» РФ
Ассамский чай	A1	Ассам №17	ООО «Русская чайная компания» РФ
	A2	Niktea Assam Indigo	ООО «Императорский чай» РФ
	A3	Индийский чай Ассам премиум	ИП Шаблинская. РФ
	A4	Ассам	ООО «Гор» РФ
	A5	Ассам	ТОО «Tea Nose» Казахстан
«Оригинальный» краснодарский чай	Kp1	«оригинальный» краснодарский	Лаборатория Всероссийского НИИ цветоводства и субтропических культур г. Сочи
	Kp2	«оригинальный» краснодарский	
	Kp3	«оригинальный» краснодарский	
	Kp4	«оригинальный» краснодарский	
	Kp5	«оригинальный» краснодарский	
	Kp6	«оригинальный» краснодарский	
	Kp7	«оригинальный» краснодарский	

Таблица 5

Результаты дисперсионного анализа соотношений площадей характеристических пиков образцов черного чая различного происхождения

Table 5

Variance analysis results of characteristic peak areas ratio for black tea samples of various origins

Отношение	F	Принимаемая гипотеза	Отношение	F	Принимаемая гипотеза	Отношение	F	Принимаемая гипотеза
$S_{\text{Кф}} / S_{\text{Кт}}$	3.24	H_0	$S_{\text{Кт}} / S_7$	4.96	H_1	$S_{\text{ЭГКГ}} / S_8$	3.17	H_0
$S_{\text{Кф}} / S_3$	62.31	H_1	$S_{\text{Кт}} / S_8$	1.22	H_0	$S_{\text{ЭГКГ}} / S_{\text{ГК}}$	2.19	H_0
$S_{\text{Кф}} / S_{\text{ЭГКГ}}$	86.11	H_1	$S_{\text{Кт}} / S_{\text{ГК}}$	2.01	H_0	$S_{\text{ЭКт}} / S_6$	3.10	H_0
$S_{\text{Кф}} / S_{\text{ЭКт}}$	3.25	H_0	$S_3 / S_{\text{ЭГКГ}}$	6.33	H_1	$S_{\text{ЭКт}} / S_7$	14.16	H_1
$S_{\text{Кф}} / S_6$	2.37	H_0	$S_3 / S_{\text{ЭКт}}$	18.36	H_1	$S_{\text{ЭКт}} / S_8$	9.45	H_1
$S_{\text{Кф}} / S_7$	7.57	H_1	S_3 / S_6	40.63	H_1	$S_{\text{ЭКт}} / S_{\text{ГК}}$	2.17	H_0
$S_{\text{Кф}} / S_8$	3.58	H_0	S_3 / S_7	7.29	H_1	S_6 / S_7	27.19	H_1
$S_{\text{Кф}} / S_{\text{ГК}}$	4.86	H_1	S_3 / S_8	3.60	H_0	S_6 / S_8	12.36	H_1
$S_{\text{Кт}} / S_3$	12.13	H_1	$S_3 / S_{\text{ГК}}$	1.55	H_0	$S_6 / S_{\text{ГК}}$	0.007	H_0
$S_{\text{Кт}} / S_{\text{ЭГКГ}}$	2.40	H_0	$S_{\text{ЭГКГ}} / S_{\text{ЭКт}}$	2.27	H_0	S_7 / S_8	54.17	H_1
$S_{\text{Кт}} / S_{\text{ЭКт}}$	3.75	H_0	$S_{\text{ЭГКГ}} / S_6$	3.14	H_0	$S_7 / S_{\text{ГК}}$	4.71	H_1
$S_{\text{Кт}} / S_6$	1.59	H_0	$S_{\text{ЭГКГ}} / S_7$	41.16	H_1	$S_8 / S_{\text{ГК}}$	0.38	H_0

Примечание: F – значение критерия Фишера (критическое значение составляет 4.10 ($P = 0.95$)), S_i – площадь характеристического пика (i – соответствует наименованиям пиков на электрофореграмме (рис. 2)), H_0 – фактор не оказывает существенного влияния на результирующий показатель, H_1 – фактор оказывает существенное влияние на результирующий показатель.

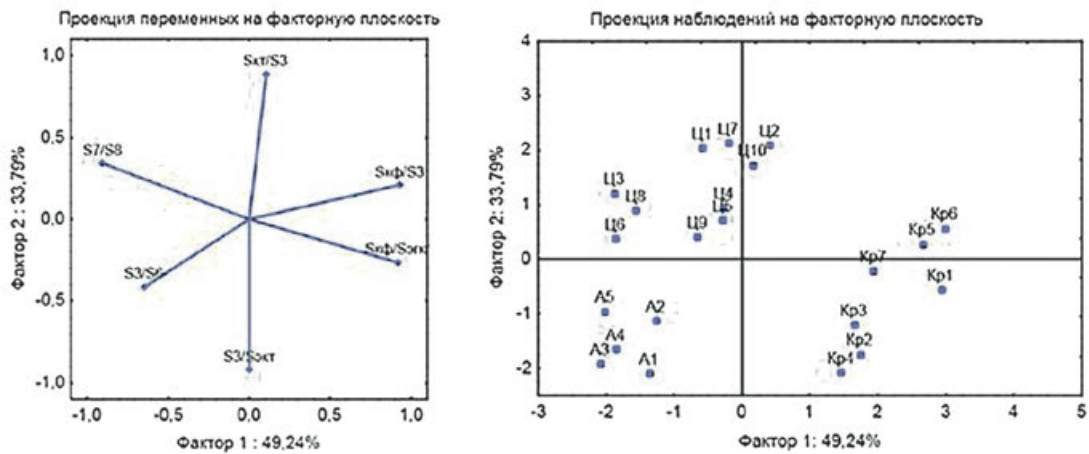


Рис. 3. Проекция переменных и образцов на факторную плоскость.

Fig. 3. Projections of variables and samples on the factor plane.

мультикорреляционном анализе данных, позволяющий выявить закоррелированные дублирующие и малоинформативные переменные в исходном массиве данных. Кроме того, визуализация данных в пространстве факторных координат, дает возможность выявлять тенденции и группы наблюдений в соответствии с априори известной информацией, такой как происхождение, вид чая, время сбора урожая и другое [2, 30, 31].

Применение МГК к массиву соотношений площадей характеристических пиков, полученному по результатам дисперсионного анализа, позволило установить, что наибольшее влияние на отнесение образца к группе чая соответствующего происхождения оказывают соотношения: $S_{kf} / S_{ЭГКП}$, S_{kf} / S_3 , S_{kf} / S_3 , $S_3 / S_{ЭКП}$, S_3 / S_6 , S_7 / S_8 .

На основе выбранных соотношений в факторном пространстве построена графическая модель классификации чая по происхождению. Оценку значимости главных компонент (факторов) проводили по критерию Кайзера. Собственными значениями,

превышающими единицу, обладали первые две главные компоненты, остальные факторы содержали не более 20 % общей дисперсии и отброшены как статистический шум. Исследуемые образцы чая сформировали в пространстве факторных координат три неперекрывающихся области согласно их происхождению (рис. 3). Образцы цейлонского чая локализованы в верхней части графика, при положительных значениях фактора 2, группа ассамского чая сгруппировалась в координатной четверти отрицательных значений факторов, а краснодарский чай сформировал область в правой части факторного пространства координат.

Проверку полученной графической модели проводили на образцах чая цейлонского, «оригинального» краснодарского и ассамского происхождения не использованных при ее построении (табл. 6). Все проверочные образцы отнесены в соответствующие им области факторного пространства (рис. 4).

При рассмотрении области чая цейлонского происхождения выделяются две группы. Одна из групп

Таблица 6

Образцы, используемые для проверки модели

Table 6

Samples used to test the model

Происхождение чая	Шифр	Наименование	Изготовитель
Цейлонский чай	Цп1	Принцесса Нури. Высокогорный	ООО «ОРИМИ» РФ
	Цп2	Dilmah	MUF Teas, Шри-Ланка
	Цп3	Riston Ceylon Premium	ООО «Мал Ком» РФ
	Цп4	Tess Sunrise	ООО «ОРИМИ» РФ
	Цп5	Цейлонский чай Премиум	ИП Шаблинская. РФ
Ассамский чай	Ап1	Greenfield «Premium Assam»	ООО «ОРИМИ» РФ
	Ап2	Indian assam	ООО «Фабрика «Ахмад Ти» РФ
	Ап3	Голден Ассам GBOP	ООО «Русская чайная компания» РФ
«Оригинальный» краснодарский чай	Крп1	«оригинальный» краснодарский	Лаборатория Всероссийского НИИ цветоводства и субтропических культур г. Сочи
	Крп2	«оригинальный» краснодарский	
	Крп3	«оригинальный» краснодарский	

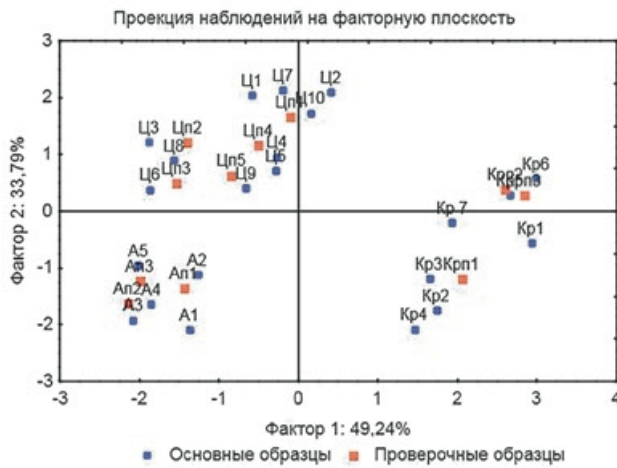


Рис. 4. Проекция проверочных образцов чая на факторную плоскость.

Fig. 4. The projection of test tea samples on the factor plane.

(верхняя) представлена средне- и мелколистными чаями, объединяющими как модельные, так и проверочные образцы. Вторая группа, располагающаяся в нижней части координатной четверти, представлена образцами крупнолистного чая. В данную область вошел чай экспортируемый с Шри-Ланка, а также чай высшего сорта (Gold, Premium) признанных в России марок «Ахмад», «Тесс», «Гринфилд» и др.

«Визуальные образцы» (рис. 5), построенные по медианам соотношений площадей характеристических пиков, позволяют наглядно отобразить различия в группах образцов чая цейлонского, ассамского и краснодарского происхождения.

Таким образом, на малой выборке образцов показана принципиальная возможность классификации цейлонского, ассамского и краснодарского «оригинального» черного чая по географическому происхождению.

Апробирование построенной модели.

Интересно рассмотреть распределение в факторном пространстве полученной графической модели образцов, происхождение которых не рассматривалось в рамках ее построения. Для этого использовали чай китайского и индийского происхождения. Для последнего в информации для потребителей, производители не уточняют конкретный регион произрастания и образцы, вероятно, представляют собой купаж из разных регионов Индии. При проецировании на факторную плоскость китайский чай отделился от исследуемых групп, что позволяет положительно оценить результаты классификации. Однако образцы чая индийского происхождения спроецировались в область цейлонского чая (рис. 6). Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего исследования с большим набором образцов.

Проведена первичная оценка возможности использования предлагаемого подхода к классификации чая на основе отношения площадей характеристических пиков для выявления наличия

купажа в чае торговой марки «Краснодарский». Для этого рассматривали образцы чая торговой марки «Краснодарский» от производителей как имеющих собственные чайные плантации и производства, так и не занимающихся выращиванием чая (рис. 7).

Проекция образцов краснодарского чая производителей ОАО «Мацестинский чай» (МК), ОАО «Солохаульский чай» (СК), образцов от производителей п. Дагомыс (Д) и п. Солохаул (СА) на факторную плоскость располагается в правой части факторного пространства и совпадает с ранее

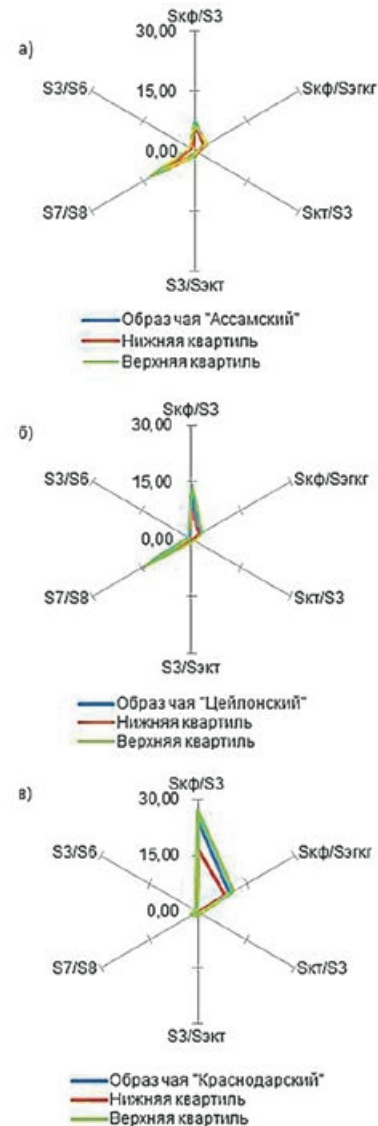


Рис. 5. Лепестковые диаграммы, построенные на основе соотношения площадей $S_{kf}/S_{ЭГКГ}$, S_{kf}/S_3 , S_{kf}/S_5 , S_{kf}/S_6 , S_{kf}/S_7 , S_{kf}/S_8 для групп чая а) ассамского, б) цейлонского, в) краснодарского происхождения (S_i – площадь характеристического пика, i – соответствует наименованиям пиков на электрофореграмме (рис. 2)).

Fig. 5. Radar charts based on the area ratios $S_{kf}/S_{ЭГКГ}$, S_{kf}/S_3 , S_{kf}/S_5 , S_{kf}/S_6 , S_{kf}/S_7 , S_{kf}/S_8 for tea groups а) Assamese, б) Ceylon, в) Krasnodar origin (S_i – characteristic peaks area, i – correspond to the numbers of peaks on the electrophoregram (Fig. 2)).

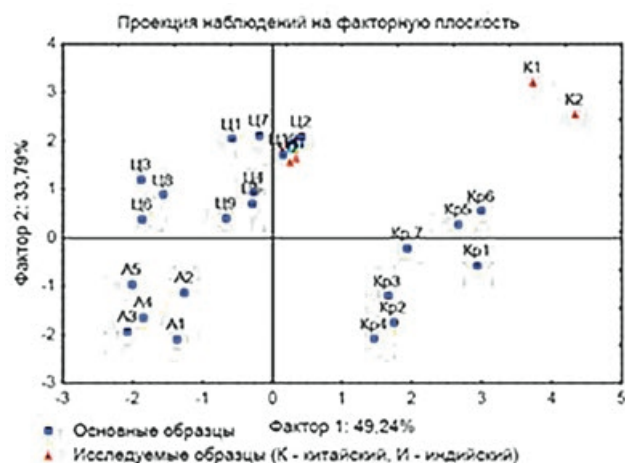


Рис. 6. Проекция образцов чая китайского и индийского происхождения.

Fig. 6. Chinese and Indian tea samples projection.

установленной областью для «оригинального» краснодарского чая. Образцы ХК (ЗАО «Хоста чай») и ДК (ЗАО «Дагомысчай») также локализовались в правой части координатной плоскости, однако несколько отделились от рассматриваемой области «оригинального» краснодарского чая. Образцы чая «Краснодарский букет» – КБ (ООО «Добрыня-Русь», г. Славянск-на-Кубани) и «Вкусный – Кв» (ИП «Олешка», г. Анапа) спроецировались в область ассамского чая.

Для образцов, не попавших в область локализации краснодарского «оригинального» чая, построены лепестковые диаграммы (рис. 8). Диаграмма для образцов ДК и ХК (рис. 8, а) по форме согласуется с образом, полученным ранее для краснодарского «оригинального» чая (рис. 5, в), однако лежит вне области, ограниченной верхним и нижним квартилем. Диаграмма для образцов КБ, Кв (рис. 8, б) внешне не похожа на лепестковую диаграмму «оригинального» чая и демонстрирует сходство с образом, получен-

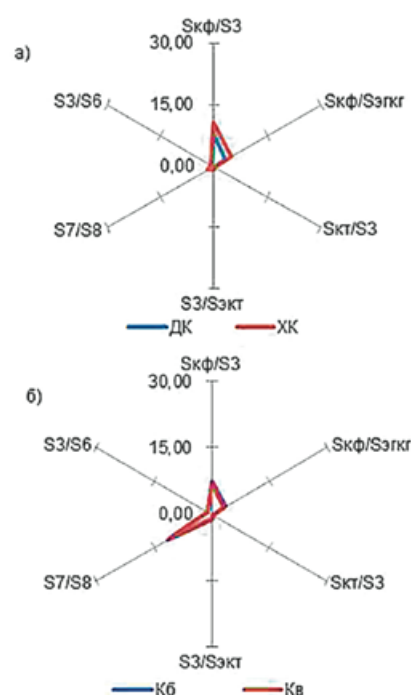


Рис. 8. Лепестковые диаграммы, построенные на основе соотношения площадей $S_{\text{кф}}/S_{\text{эгкг}}, S_{\text{кф}}/S_3, S_{\text{кт}}/S_3, S_3/S_{\text{экт}}, S_3/S_6, S_7/S_8$ для образцов чая: а – ДК (ЗАО «Дагомысчай»), ХК (ЗАО «Хоста чай»); б) КБ («Краснодарский букет» ООО «Добрыня-Русь», г. Славянск-на-Кубани), Кв («Вкусный» ИП «Олешка», г. Анапа) (S_i – площадь характеристического пика, i – соответствует наименованиям пиков на электрофореграмме (рис. 2).

Fig. 8. Radar charts based on the area ratios of the $S_{\text{кф}}/S_{\text{эгкг}}, S_{\text{кф}}/S_3, S_{\text{кт}}/S_3, S_3/S_{\text{экт}}, S_3/S_6, S_7/S_8$ for tea samples: а – ДК (CJSC «Dagomys tea»), ХК (CJSC «Hosta tea»); б) КБ («Krasnodar bouquet» LLC «Dobrynya-Rus», Slavyansk-on-Kuban), Кв («Tasty» FE «Oleshka», Anapa) (S_i – characteristic peaks area, i – correspond to the numbers of peaks on the electrophoregram (Fig. 2).

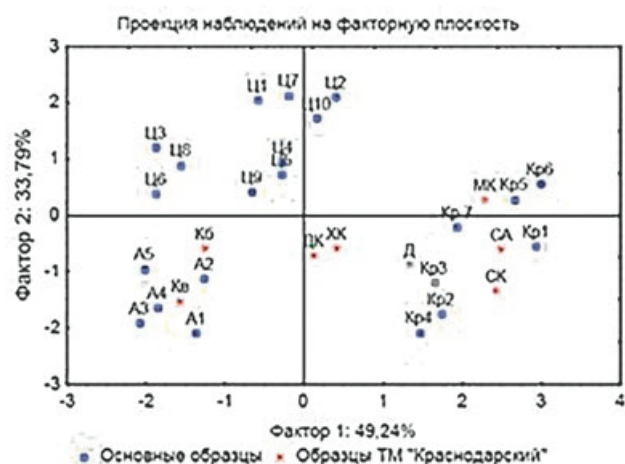


Рис. 7. Проекция образцов чая торговой марки «Краснодарский» на факторную плоскость.

Fig. 7. The projection of tea samples of «Krasnodar» brand on the factor plane.

ным для чая ассамского происхождения (рис. 5, а). Это, вероятно, указывает на значительную долю купажного чая в образцах.

Полученные первичные результаты показали принципиальную возможность использования разрабатываемого классификационного подхода к выявлению наличия и доли купажа в чае торговой марки «Краснодарский», что будет рассмотрено в дальнейших работах.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о возможности применения предложенного подхода для классификации чая по географическому происхождению на основе выделенных соотношений площадей пиков электрофореграмм, достоинством которого является возможность классификации чая по географическому происхождению без учета производителя продукта, а, следовательно, технологии производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена апробация методики определения катехинов, кофеина, галловой кислоты в диапазоне концентраций 0.5–200 мкг/см³ в водных экстрактах чая методом МЭКХ. Лепестковые диаграммы, построенные на основе соотношения концентраций определяемых компонентов ($C_{\text{кт}}/C_{\text{ЭГКГ}}, C_{\text{кф}}/C_{\text{Экт}}, C_{\text{кф}}/C_{\text{ЭГКГ}}, C_{\text{ЭГКГ}}/C_{\text{Экт}}, C_{\text{ЭГКГ}}/C_{\text{ГК}}, C_{\text{кф}}/C_{\text{ГК}}$) для чая различного происхождения визуально мало отличаются.

На электрофореграмме, зарегистрированной в условиях МЭКХ, выявлены характеристические пики, которые удовлетворительно воспроизводятся, разрешены и присутствуют в экстрактах черного чая различного географического происхождения. Показано, что для целей классификации целесообразно использовать следующие соотношения площадей пиков: $S_{\text{кф}}/S_{\text{ЭГКГ}}, S_{\text{кф}}/S_3, S_{\text{кт}}/S_3, S_3/S_{\text{Экт}}, S_3/S_6, S_7/S_8$.

Сформирован массив данных, включающий выбранные соотношения площадей пиков электрофореграмм, зарегистрированных для экстрактов чая, различного происхождения. Применение метода главных компонент к полученному массиву данных позволило получить классификационную графическую модель для черного чая цейлонского, ассамского и «оригинального» краснодарского происхождения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края грант р_а №19-43-230010.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current work was funded by RFBR and Krasnodar Krai Administration according to the research project № 19-43-230010.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цюпко Т.Г., Гуныкин И.Н., Темердашев З.А. Спектроскопическое и электрофоретическое исследование изменений качественного состава коньячной продукции в процессе выдержки // Известия вузов. Пищевая технология. 2010. № 5-6. С. 25-28.
2. Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5, № 3. С. 118-137.
3. Карцова Л.А., Объедкова Е.В. Хроматографические и электрофоретические профили биологически активных соединений для диагностики различных заболеваний // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 4. С. 316-324.
4. Применение парового анализа для получения общего образа листьев эвкалипта прутовидного (*eucalyptus viminalis labill*) / Л.В. Павлова [и др.] // Химия растительного сырья. 2016. № 3. С. 135-146.
5. Chromatographic and spectral fingerprinting standardization of traditional medicines: an overview as modern tools / L. Giri [et al.] // Research Journal of Phitochemistry. 2010. V. 4, № 4. P. 234-241.

6. Идентификация сортовой и региональной принадлежности красных вин методами классификационного анализа / В.О. Титаренко [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 2. С. 141-152.
7. Headspace, volatile and semi-volatile organic compounds diversity and radical scavenging activity of ultrasonic solvent extracts from *Amorpha fruticosa* honey samples / I. Jerković [et al.] // Molecules. 2009. V. 14, № 8. P. 2717-2728.
8. Marsili R. T. Shelf-Life Prediction of Processed Milk by Solid-Phase Microextraction, Mass Spectrometry, and Multivariate Analysis // J. Agric. Food Chem. 2000. V. 48, № 8. P. 3470-3475.
9. Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS / Y. Zhao [et al.] // Food Chemistry 2011. V. 126, № 3. P.1269-1277.
10. Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis / T. Yi [et al.] // LWT Food Science and Technology 2015. V. 62, № 1. P.194-201.
11. Usefulness of catechins and caffeine profiles to determine growing areas of green tea leaves of a single variety, yabukita, in Japan / S. Kodama [et al.] // Journal of Health Science. 2007. V. 53, № 4. P.491-495.
12. Yu J., Ye N., Gu X., Liu N. Validation of an HPLC-DAD-ESI/MS/MS method for the classification of green teas / J. Yu [et al.] // Computer and Computing Technologies in Agriculture II. 2009. V. 3. P. 1707-1719.
13. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers / P. L. Fernández [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50, № 7. P. 1833-1839.
14. Chiral cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography and chemometric techniques for green tea samples origin discrimination / B. Pasquini [et al.] // Talanta 2016. V. 150, № 1. P.7-13.
15. Catechin contents in tea (*Camellia sinensis*) as affected by cultivar and environment and their relation to chlorophyll contents // K. Wei [et al.] // Food Chemistry. 2011. V. 125, № 1. P. 44-48.
16. Определение полифенольных антиоксидантов в образцах зеленого чая. Характеристические хроматографические профили / Л.А Карцова [и др.] // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 3. С. 377-385.
17. Карцова Л.А., Ганжа О.В., Алексеева А.В. Возможности и ограничения различных режимов капиллярного электрофореза для количественного определения катехинов и кофеина в черном и зеленом чае // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 2. С. 212-217.
18. Карцова Л.А., Ганжа О.В. Электрофоретическое разделение чайных флаваноидов в режиме капиллярного (зонного) электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 7. С. 1120-1124.
19. Карцова Л.А., Ганжа О.В. Новые возможности мицеллярной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии при определении катехинов и катехоламинов в природных объектах // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 285-291.
20. Weiss D. J., Anderton C. R. Determination of catechins in matcha green tea by micellar electrokinetic chromatography // Journal of Chromatography A. 2003. V. 1011. P. 173-180.
21. Liu C.-M., Chen C.-Y., Lin Y.-W. Estimation of tea catechin levels using micellar electrokinetic chromatography: A quantitative approach // Food Chemistry. 2014. V. 150. P. 145-150.
22. Aucampa J.P., Harab Y., Apostolides Z. Simultaneous analysis of tea catechins, caffeine, gallic acid, theanine and

ascorbic acid by micellar electrokinetic capillary chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2000. № 876. P. 235-242.

23. Stach D., Schmitz O. J. Decrease in concentration of free catechins in tea over time determined by micellar electrokinetic chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2001. V. 924. № 1-2. P. 519-522.

24. Determination of catechins in green tea infusions by reduced flow micellar electrokinetic chromatography / R. G. Peres [et al.] // *Food Chemistry*. 2011. V. 127. № 2. P. 651-655.

25. Sharma A., Zhou W. A stability study of green tea catechins during the biscuit making process // *Food Chemistry*. 2011. V. 126. № 2. P. 568-573.

26. ГОСТ 19885-74. Чай. Методы определения содержания танина и кофеина М., 2009. 4 с.

27. Определение галловой кислоты, катехина, эпикатехина и кофеина в экстрактах черного чая / Д.О. Мареева [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 4. С. 323-330.

28. Карцова Л.А. Алексеева А.В. Хроматографические и электрофоретические методы определения полифенольных соединений // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 11. С. 1126-1136.

29. Шепелев А.Ф., Мхитарян К.Р. Товароведение и экспертиза вкусовых и алкогольных товаров. Ростов-на-Дону: MapT, 2001. С. 166-180.

30. A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication / M. Esteki [et al.] // *Food Control*. 2018. № 93. P. 165-182.

31. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products / A. A. Cornejo-Baez [et al.] // *Drug Discovery Today*. 2020. V25, № 1. P. 27-37.

REFERENCES

1. Tsypko T.G., Gun'kin I.N., Temerdashev Z.A. [Spectroscopic and electrophoretic research of changes of qualitative composition cognac production in the process of ageing]. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiia* [News of universities. Food technology], 2010, no. 5-6, pp. 25-28. (in Russian).
2. Krasnianshyn I.A., Panteleimonov A.V., Kholin Iu.V. [Chemometric methods in control of authenticity of food products and food raw materials]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2010, vol. 5, no. 3, pp. 118-147. (in Russian).
3. Kartsova L.A., Obedkova E.V. Chromatographic and electrophoretic profiles of biologically active compounds for the diagnosis of various diseases. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 4, pp. 291-299. doi: 10.1134/S1061934813040035
4. Pavlova L.V., Platonov I.A., Nikitchenko N.V., Kolesnichenko I.N. [Application of headspace analysis for acquisition of eucalyptus viminalis (*eucalypti viminalis* labill) «fingerptint»]. *Khimiia Rastitel'nogo Syr'ia* [Chemistry of plant materials], 2016, no. 3, pp. 135-146. doi: 10.14258/jcprm.2016031299 (in Russian).
5. Giri L., Andola H. C., Purohit V. K., Rawat M.S.M., Rawal R.S., Bhatt I.D. Chromatographic and spectral fingerprinting standartization of traditional medicines: an overview as modern tools. *Research Journal of Phitochemistry*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 234-241. doi: 10.3923/rjphyto.2010.234.241
6. Titarenko V.O., Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Kaulova A.A., Abakumov A.G. Identification of the varietal and regional origin of red wines by classification analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no. 2, pp. 195-206. doi: 10.1134/S1061934818020132.
7. Jerković I., Marijanović Z., Kezić J., Gugić M. Headspace, volatile and semi-volatile organic compounds diversity and radical scavenging activity of ultrasonic solvent extracts from *Amorpha fruticosa* honey samples. *Molecules*, 2009, vol.14, no. 8, pp. 2717-2728. doi: 10.3390/molecules14082717
8. Marsili R. T. Shelf-life prediction of processed milk by solid-phase microextraction, mass spectrometry, and multivariate analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, vol. 48, no. 8, pp. 3470-3475. doi: 10.1021/jf000177c
9. Zhao Y., Chen P., Lin L., Harnly J.M., Yu L.L., Li Z. Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no. 3, pp. 1269-1277. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.11.055
10. Yi T., Zhu L., Peng W., He X., Chen H., Li J., Yu T., Liang Z., Zhao Z., Chen H. Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, vol. 62, no. 1, pp. 1269-1277. doi: 10.1016/j.lwt.2015.01.003
11. Kodama S., Ito Y., Nagase H., Yamashita T., Kemmei T., Yamamoto A., Hayakawa K. Usefulness of catechins and caffeine profiles to determine growing areas of green tea leaves of a single variety, yabukita, in Japan. *Journal of Health Science*, 2007, vol. 53, no. 4, pp. 491-495. doi: 10.1248/jhs.53.491
12. Yu J., Ye N., Gu X., Liu N. Validation of an HPLC-DAD-ESI/MS/MS method for the classification of green teas. *Computer and Computing Technologies in Agriculture II*, 2009, vol. 3, pp. 1707-1719. doi: 10.1007/978-1-4419-0213-9_21
13. Fernández P. L., Pablos F., Martín M. J., González A. G. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, vol. 50, no. 7, pp. 1833-1839. doi: 10.1021/jf0114435
14. Pasquini B., Orlandini S., Goodarzi M., Caprini C., Gotti R., Furlanetto S. Chiral cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography and chemometric techniques for green tea samples origin discrimination. *Talanta*, 2016, vol. 150, no. 1, pp. 7-13. doi: 10.1016/j.talanta.2015.12.003
15. Wei K., Wang L., Zhou J., He W., Zeng J., Jiang Y., Cheng H. Catechin contents in tea (*Camellia sinensis*) as affected by cultivar and environment and their relation to chlorophyll contents. *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, no. 1, pp. 44-48. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.08.029
16. Kartsova L.A., Deev V.A., Bessonova E.A., Belous O.G., Platonova N.B. [Determination of polyphenol antioxidants in the samples of green tea. The characteristic chromatographic profiles]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 377-385. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2019.23.3.010
17. Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Ganzha O.V. Possibilities and limitations of different modes of capillary electrophoresis for the quantitative determination of catechols and caffeine in black and green tea. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 2, pp. 209-214. doi: 10.1134/S1061934810020188
18. Kartsova L.A., Ganzha O.V. *Elektroforeticheskoe razdelenie chainykh flavanoidov v rezhime kapilliarnogo (zon-nogo) elektroforeza i mitselliarnoi elektrokineticheskoi khromatografii* [Electrophoretic separation of tea flavanoids in the regime of capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2006, vol. 79, no. 7, pp. 1120-1124. (in Russian).
19. Kartsova L.A., Ganzha O.V. New possibilities of micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography in the determination of catechols

- and catecholamines in natural samples. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 3, pp. 280-286. . doi: 10.1134/S1061934810030123 .
20. Weiss D. J., Anderton C. R. Determination of catechins in matcha green tea by micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 1011, pp. 173-180. doi: 10.1016/S0021-9673(03)01133-6
21. Liu C.-M., Chen C.-Y., Lin Y.-W. Estimation of tea catechin levels using micellar electrokinetic chromatography: A quantitative approach. *Food Chemistry*, 2014, vol. 150, pp. 145-150. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.10.140
22. Aucampa J.P., Harab Y., Apostolidesa Z. Simultaneous analysis of tea catechins, caffeine, gallic acid, theanine and ascorbic acid by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2000, vol. 876, pp. 235-242. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.10.140
23. Stach D., Schmitz O. J. Decrease in concentration of free catechins in tea over time determined by micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2001, vol. 924, no. 1-2, pp. 519-522. doi: 10.1016/S0021-9673(01)00903-7
24. Peres R., Tonin F., Tavares M., Rodriguez-Amaya D. Determination of catechins in green tea infusions by reduced flow micellar electrokinetic chromatography. *Food Chemistry*, 2011, vol. 127, no. 2, pp. 651-655. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.12.104
25. Sharma A., Zhou W. A stability study of green tea catechins during the biscuit making process. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no. 2, pp. 568-573. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.11.044
26. GOST 19885-74. *Chai. Metody opredeleniia sodержaniia tanina i kofeina* [State Standard 19885– 1974. *Tea. Methods for determination of tannin and caffeine*]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 4 p. (in Russian).
27. Mareeva D.O., Tsytko T.G., Milevskaia V.V., Temerdashev A.Z. [HPLC determination and estimation of gallic acid, catechin, caffeine and epicatechin content in black tea extracts]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2019, vol. 19, no. 4, pp. 323-330. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.011
28. Kartsova L.A., Alekseeva A.V. Chromatographic and electrophoretic methods for determining polyphenol compounds. *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 63, no. 11, pp. 1024-1033.
29. Shepelev A.F., Mkhitarian K.R. *Tovarovedenie i ekspertiza vkusovykh i alkogol'nykh tovarov* [Commodity research and examination of taste and alcohol products]. Rostov-on-Don, Mar., 2001. pp. 166-180.
30. Esteki M., Simal-Gandara J., Shahsavari Z., Zandbaaf S., Dashtaki E., Heyden Y.V. A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication. *Food Control*, 2018. vol. 93. pp.165-182. doi: 10.1016/j.foodcont.2018.06.015
31. Axhell A. Cornejo-Báez A. A., Peña-Rodríguez L. M., Álvarez-Zapata R., Vázquez-Hernández M., Sánchez-Medina A. 32 Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products. *Drug Discovery Today*. 2020. vol.25, № 1. pp. 27-37. doi: 10.1016/j.drudis.2019.09.016